



低维胶体系统的 分子模拟

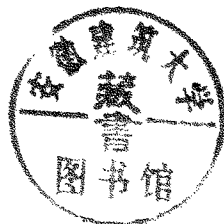
杨 雯◎著



科学出版社

低维胶体系统的分子模拟

杨 雯 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统、详细地讲述了软球胶体系统的重要基本概念、理论模型、数值模拟方法,分析讨论了典型约束势中经典胶体系统的结构、相图、缺陷、本征振动、熔解等一系列静态和动力学性质。书中讲述的数值模拟算法主要包括蒙特卡罗方法和分子动力学方法的基础理论,以及常用的能量极小优化方法等,并讲述了相关算法在不同胶体系统中的应用。本书基于经典胶体体系的基础知识和计算物理学的基本方法,重点介绍各种算法在经典胶体体系中的应用和理论结果的分析讨论。

本书可作为计算物理学、计算材料学相关专业和领域的高年级本科生、研究生或科研工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

低维胶体系统的分子模拟/杨雯著. —北京: 科学出版社, 2017.12

ISBN 978-7-03-055945-6

I. ①低… II. ①杨… III. ①胶体-分子物理学-研究 IV. ①O648.11

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第309436号

责任编辑: 陈雅娴 赵晓霞 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

北京九州迅驰传媒文化有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年12月第一版 开本: 720 × 1000 1/16

2017年12月第一次印刷 印张: 9 3/4

字数: 200 000

定价: 68.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

胶体系统广泛存在于自然界，颗粒和分散介质可以是气态、液态或固态物质。其中，由带电胶球散布于电解溶液中而成的软球胶体体系，当粒子表面具有很高的表面电荷时，颗粒之间呈现强静电排斥力，抑止或冻结颗粒的布朗运动，使得胶体中的颗粒形成长程有序的胶体晶格结构。当处于不同外部约束势中，该经典胶体系统将呈现一系列丰富的物理现象和规律。由于可以在实空间观察胶体粒子，在时间上的分辨率很大，因而可以使用的测试手段十分丰富，可以对其进行方便、有效的研究。此外，胶体体系还能呈现出凝聚态物质的许多相态，胶体颗粒的尺寸大小、表面性质、颗粒之间的相对作用力都可以人为地控制和变化，因此胶体分散体系是研究液体、固体的有序结构、相变及相稳定性的理想物理模型。

本书系统讲述了软球胶体系统的重要基本概念、理论模型、数值模拟方法，分析讨论了典型约束势中经典胶体系统的结构、相图、缺陷、本征振动、熔解等一系列静态和动力学性质。全书共 6 章，第 1 章主要讲述胶体系统的基本知识，以及 Wigner 晶格的基本概念和相关实验体系。第 2 章主要讲述用于分子模拟的数值模拟算法，包括蒙特卡罗方法和分子动力学方法的基础理论，以及常用的能量极小优化方法等。第 3~6 章为不同约束势中胶体系统的数值模拟，主要讲述相关算法在不同胶体系统中的应用，以及对一系列相应理论结果的分析 and 讨论。

本书的出版得到了太原科技大学清洁能源与现代交通装备关键材料及基础件学科群、金属材料成形理论与技术山西省重点实验室和材料科学与工程学院的大力支持，在此表示衷心的感谢！

由于作者水平有限，书中难免存在不足和疏漏之处，恳请专家和读者批评指正。

杨 雯

2017 年 10 月 1 日

目 录

前言

第 1 章 胶体系统与 Wigner 晶格	1
1.1 胶体系统简介	1
1.1.1 软球胶体系统	1
1.1.2 二维胶体系统	2
1.1.3 准一维胶体系统	6
1.1.4 自泳胶体粒子系统	8
1.2 Wigner 晶格	9
1.3 其他实验系统	12
1.3.1 复杂等离子体实验系统	12
1.3.2 平板上的带电不锈钢球实验系统	17
1.3.3 液体表面的铁磁性圆盘实验系统	19
1.3.4 激光冷却离子实验系统	21
1.3.5 量子点系统	23
1.4 已有理论研究总结	24
1.4.1 基态结构	25
1.4.2 本征振动模式	30
1.4.3 熔解性质	33
第 2 章 分子模拟算法	37
2.1 基本理论模型	37
2.1.1 经典近似	37
2.1.2 抛物势约束系统的基本理论模型	38
2.1.3 硬壁势约束系统的基本理论模型	38
2.2 蒙特卡罗与模拟退火方法	39
2.2.1 蒙特卡罗方法	39
2.2.2 模拟退火方法	50
2.3 分子动力学方法	51
2.3.1 分子动力学方法简介	51
2.3.2 微正则系综的分子动力学模拟	54

2.3.3	正则系综的分子动力学模拟	56
2.3.4	布朗动力学方法	57
2.4	能量极小的优化方法	59
2.4.1	牛顿迭代法	59
2.4.2	最速下降法	61
第3章	抛物势约束中的低维胶体系统	63
3.1	理论模型及计算方法	63
3.1.1	理论模型	63
3.1.2	计算方法	64
3.2	抛物势约束中二维多元系统的基态结构	65
3.2.1	二元体系基态能量和典型结构	67
3.2.2	多元体系基态结构	71
3.3	抛物势约束中二维多元系统的本征频谱和振动模式	73
3.3.1	多元体系的本征振动频谱	73
3.3.2	二元体系的最低不为零振动频率	77
3.4	抛物势约束中二维多元系统的溶解性质	78
3.4.1	理论模型与计算方法	78
3.4.2	二维二元小体系的溶解性质	79
3.4.3	二维多元大体系的溶解性质	84
第4章	硬壁势约束中的低维胶体系统	88
4.1	硬壁势约束中二维二元经典胶体系统模拟	88
4.1.1	理论模型及计算方法	88
4.1.2	硬壁势约束中二维二元系统基态结构	90
4.1.3	硬壁势约束中二维二元系统本征振动模式	98
4.2	硬壁势约束中准一维二元经典胶体系统模拟	106
4.2.1	理论模型及计算方法	107
4.2.2	硬壁势约束中准一维二元系统基态结构	109
4.2.3	硬壁势约束中准一维二元系统基态相图	114
第5章	抛物势约束中的自泳胶体粒子系统	118
5.1	理论模型及计算方法	118
5.2	自泳粒子在抛物势约束中的填充状态	120
5.3	自泳粒子在抛物势约束中的结构与相图	121
5.4	自泳粒子在抛物势约束外的聚集成簇	125

第 6 章 硬壁势约束中的自泳胶体粒子与一般胶体粒子的多元系统	127
6.1 理论模型及计算方法	127
6.2 无自泳粒子的二元体系平衡结构	128
6.3 多元体系中胶体粒子的平均速度	129
6.3.1 整体运动区域	130
6.3.2 反常运动区域	130
6.3.3 分离运动区域	131
6.3.4 匀速运动区域	133
6.4 影响体系运动的各种参数	133
6.4.1 自泳粒子的电荷	133
6.4.2 两种胶体粒子的粒子数密度	134
附录 解析抛物势约束中两粒子体系的基态构型和本征振动频谱	136
参考文献	141

第1章 胶体系统与 Wigner 晶格

1.1 胶体系统简介

1.1.1 软球胶体系统

胶体系统 (colloidal system) 是指微小颗粒散布于分散介质中形成的系统。颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间, 形状可以是球形、柱状或其他形状。这样的颗粒比原子的尺度大很多, 因而量子效应并不重要。但它又足够小, 在常温下可以做布朗运动, 不会在引力的作用下很快沉淀。

胶体系统广泛存在于自然界, 颗粒和分散介质可以是气态、液态或固态物质。例如, 雾就是水的颗粒在空气中形成的胶体系统; 烟、尘则是固态颗粒散布在空气中形成的胶体系统; 其他胶体系统还有肥皂泡 (气在液中)、牛奶 (液在液中)、牙膏 (固在液中)、泡沫塑料 (气在固中) 等。许多日常用品如白色的油漆、黑色的墨汁都是胶体, 白漆的主要成分是水 and TiO_2 颗粒, 而墨汁的主要成分是水 and 炭黑颗粒。胶体从本质上说是一种不稳定的系统, 其中的颗粒之间存在着范德华引力。对于极小的颗粒, 周围溶剂分子的无规碰撞可以抵消这种吸引, 从而使系统达到稳定。但对于较大的颗粒, 由于溶剂分子的无规碰撞在很大程度上表现为一种平均效果, 颗粒本身的布朗运动不足以抵消颗粒间的范德华力吸引, 最终导致颗粒的絮结和沉淀, 使胶体系统遭到破坏。因此研究胶体的基本课题之一就是保护和维持胶体系统的稳定, 通常的稳定方法有静电稳定方法和体积稳定方法等。

对胶体的研究主要是讨论其中微粒的行为, 一般将其分为两种不同的模型, 即硬球模型和软球模型, 在实际中对应不同类型的胶体系统。其中一个简单的数学模型是把这些微粒看成大小相同的硬球, 也就是硬球模型。根据硬球模型, 一般来说, 单分散微米或亚微米颗粒可以按照面心立方 (fcc) 密堆积的模式形成胶体晶体, 这种密堆积的胶体晶体已经在很多领域得到了应用。例如, 利用胶体晶体作为模板制备各式各样的多孔材料, 而且胶体晶体还与光子晶体有密切关系。在这类胶体晶体中, 胶体粒子的体积分数比较高, 接近于密堆积。这类胶体晶体不是本书的重点, 因而不再进行详细讨论。

与硬球胶体完全不同的另一类胶体是由带电胶球散布于电解溶液中形成。通常胶体颗粒的表面都带有电荷,且带电颗粒的静电相互作用一般是长程相互作用,因而这种胶体小球称为软球。对于这类胶体,胶体粒子体积分数比较低,但也可以形成有序结构。这就要求粒子表面具有很高的表面电荷,颗粒之间呈现强静电斥力,抑止或冻结颗粒的布朗运动,使得胶体中的颗粒形成长程有序结构,也就是类似的“Wigner 晶格”(详见 1.2 节)结构。本书后面提及的胶体系统均指软球胶体体系。

对于此类胶体形成的胶体晶体, Vanderhoff 对其结晶过程做了最早的研究,发现颗粒之间的距离大于其直径的 5 倍,说明晶体的形成是由静电斥力而不是由范德华力导致的,因此该软球胶体体系可以简化为一个经典相互作用体系。胶体粒子由于可以在实空间进行观察,在时间上的分辨率很大,因而可以使用的测试手段十分丰富,可以对它们进行方便、有效的研究。此外,胶体体系还能呈现出凝聚态物质的许多相态,胶体颗粒的尺寸大小、表面性质、颗粒之间的相对作用力都可以人为地控制和变化,因此胶体分散体系是研究液体、固体的有序结构、相变及相稳定性的理想模型。

1.1.2 二维胶体系统

下面举例说明具体实验中的二维胶体系统,在此详细介绍德国 Leiderer 教授小组的典型二维胶体实验^[1]。该实验使用超顺磁颗粒作为胶体颗粒,通过一个外加磁场,使颗粒之间产生相互排斥的作用力。具体实验装置剖面图如图 1.1 (a) 所示。最下面是熔硅衬底,在上面覆盖一层自旋极化的有机玻璃 (PMMA) 膜,以防止胶体颗粒粘在衬底表面。侧面硬壁边界是嵌入衬底的圆形透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), 胶体粒子和溶液置于衬底之上和圆形硬壁边界中。装置顶部有盖子和数字摄像系统,以观察胶体颗粒的状态。整个装置放置在一个大铜线圈中心,这样可以外加轴向强磁场 (B)。

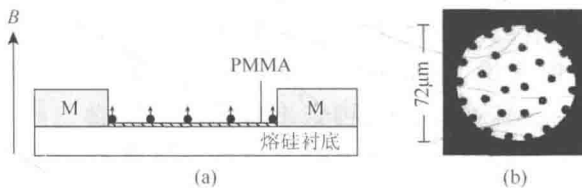


图 1.1 (a) 德国 Leiderer 教授小组的二维胶体实验装置剖面图^[1]; (b) 实验得到的胶体晶格结构 (俯视图)^[1]

处在此装置中的超顺磁胶体粒子在强磁场的作用下，磁矩取轴向，相互之间在径向产生磁偶极子排斥势

$$V_{ij}^{\text{mag}} = \mu_0 M^2 / 4\pi r_{ij}^3$$

其中， r_{ij} 为两个粒子间的距离； M 为每个粒子的磁矩，该实验中每个粒子所带磁矩基本相同。

通过调节外磁场强度可以调节粒子间相互作用势大小。与此同时，所有胶体颗粒都被束缚在一个圆形硬壁中，即有一个硬壁外势的作用。在两种势的作用下，胶体粒子向下沉淀，并形成有序晶格的结构 [图 1.1 (b)]，即胶体晶格结构。在此实验中，胶体晶格是由胶体粒子之间的磁偶极矩排斥力和硬壁边界的约束共同作用的结果。在此基础上就可以提出“粒子间作用势 + 约束外势”这样一个简单的经典有限胶体系统模型。在此硬壁约束下；观察到的胶体晶格结构 [图 1.1 (b)] 呈较好的壳层结构，其中最外层粒子紧贴在约束硬壁上。粒子间的排斥作用使粒子优先分布在边界上，边界部分的粒子密度应该大于中心的粒子密度，这个结论在实验结果图 1.1 (b) 中得到了验证。

该实验同时记录了胶体颗粒的运动情况。该系统定义耦合系数

$$\Gamma = \langle V^{\text{mag}} \rangle / NK_{\text{B}}T$$

其中， V^{mag} 为粒子间的磁偶极矩作用势； N 为总粒子数目；“ $\langle \rangle$ ”代表对所有粒子间作用求平均。该耦合系数表示平均势能与平均动能之比， Γ 大于一定值时，可形成晶格结构， Γ 小于一定值时，则发生固液相变。由于 V^{mag} 与外场强度直接相关，而动能又与温度相关，所以实验中可以通过调节外磁场强度或者温度来控制耦合系数 Γ 的大小，从而观察胶体颗粒的状态变化。该实验保持温度 $T = 295\text{K}$ (室温)，通过调节外磁场强度来改变耦合系数。

图 1.2 即是总粒子数为 29 的胶体颗粒在四个不同耦合系数 Γ 下 30min 的运动轨迹。从图 1.2 (a) ~ (d) 中可以看出，当耦合系数 Γ 逐渐减小时，其效果相当于对系统升温。图 1.2 (a) 显示胶体颗粒基本保持晶格结构，粒子在平衡位置附近微小振动；当耦合系数降低（即升温）到 38 时，最中心的粒子已经在角向呈现液态特征；继续升温到 $\Gamma = 30$ ，刚才已经呈液态的中心粒子又呈现晶格结构，但是粒子在平衡位置的振动幅度有所增加；进一步升温到 $\Gamma = 7.5$ 后，整个系统熔解，呈液态。以上粒子状态从图 1.2 (b) 到 (c) 的变化就是著名的重入 (reentrance) 现象。Leiderer 教授小组给出的合理解释是：温度升高，最中心粒子产生角向无序，随着温度的再度升高，中间层粒子会产生径向无序，从而使中心粒子的角向运动变得困难，中心粒子主要在径向振动，从而重新角向有序，同时，虽然在平衡位置附近的径向振幅增大，但仍然径向有序。最后可以得出结论，硬壁势中胶体系统随温度升高的状态变化过程是角

向有序、径向有序（晶格）→角向无序、径向有序（准液态）→角向有序、径向有序（准晶格）→角向无序、径向无序（液态）。

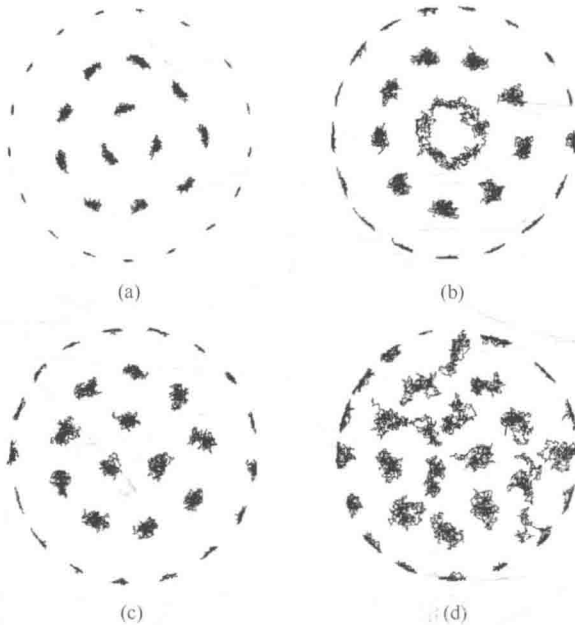


图 1.2 粒子数目为 29 的胶体晶格系统在不同耦合系数 Γ 下的运动轨迹变化图^[11]

(a) $\Gamma=152$; (b) $\Gamma=38$; (c) $\Gamma=30$; (d) $\Gamma=7.5$; 每个图中粒子运动轨迹的记录时间是 30min

另外，Leiderer 教授小组又在激光激发二维胶体晶格熔解^[2-4]、重入熔解^[5-7]、胶体颗粒之间的磁偶极势作用^[8]，以及带电胶体颗粒的电量测量^[9]等方面做了很多工作。

在以上 Leiderer 教授小组的实验中，系统中的每个胶体粒子都是同种粒子，称为同种粒子系统或一元系统。在后来的工作中，又将实验扩展到二元粒子体系^[10]。图 1.3 中的实验装置与图 1.1 相同。在这个二元粒子系统实验中，大胶体颗粒的直径是 $4.5\mu\text{m}$ ，小胶体颗粒的直径是 $2.8\mu\text{m}$ 。两种颗粒直径不同，质量不同，在外磁场下的磁矩也就不同，从而两种颗粒之间的相互作用与同种粒子体系相比不均匀。图 1.3 (b) 是实验观察到的 38 个大粒子和 10 个小粒子组成的二元体系形成的晶格结构。从中可以看出大粒子形成比较好的壳层结构，而小粒子则分布在大粒子形成的壳层之间。与同种粒子系统相比，二元体系的结构更加复杂。

同样地，该实验也研究了二元粒子系统的熔解过程。图 1.4 展示了由 32 个大粒子和 35 个小粒子组成的二元体系在逐渐降低的耦合系数 Γ 下每种粒子密度的变

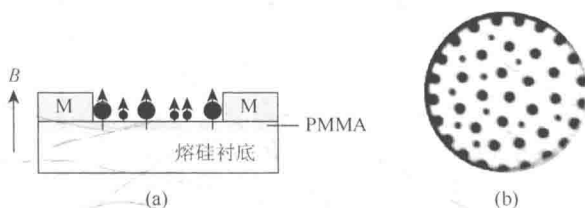


图 1.3 (a) 德国 Leiderer 教授小组的二维二元胶体实验装置剖面图；(b) 实验观察到的二元胶体晶格结构 (38 个大粒子和 10 个小粒子)^[10]

图中粒子被约束在直径 $73\mu\text{m}$ 的圆腔中

化情况，其中黑色代表大粒子，灰色代表小粒子。图 1.4 (a) 显示两种粒子基本保持为晶格结构，在平衡位置附近做微小振动；到图 1.4 (b) 小粒子首先呈现液态，而大粒子仍然是晶格结构；温度升高到图 1.4 (c)，大粒子开始角向无序；继续升温到图 1.4 (d)，整个系统无序，呈液态。在这个过程中未观察到熔解的重入现象，有可能与小粒子对大粒子的作用较小有关。

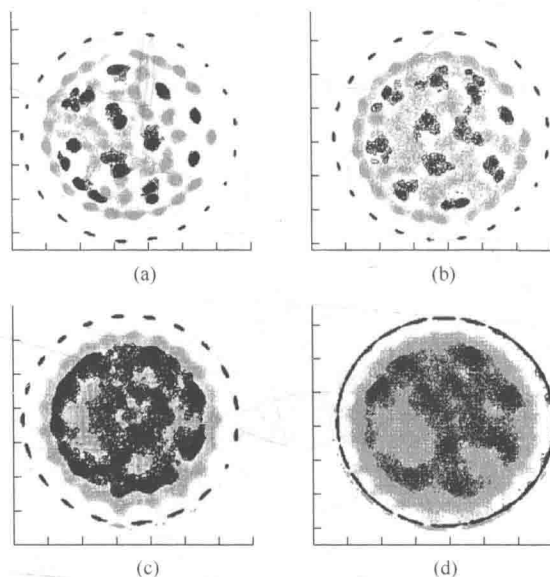


图 1.4 32 个大粒子和 35 个小粒子组成的二元体系在不同耦合系数 Γ 下的粒子分布密度图^[10]
(黑色代表大粒子，灰色代表小粒子)

(a) $\Gamma = 12.8$; (b) $\Gamma = 8.7$; (c) $\Gamma = 4.3$; (d) $\Gamma = 1.0$; 图中单位坐标是 $10\mu\text{m}$

总的来说，二元粒子系统不论在结构和熔解现象方面都比同种粒子系统复杂很多，两种粒子之间的磁矩差别、数目之比都对具体的结构和动力学过程产生决定性的影响。

1.1.3 准一维胶体系统

Leiderer 教授小组不仅研究了二维平面上的一元、二元胶体系统，也将研究范围扩展到准一维胶体系统^[11-13]。该小组主要研究的是准一维胶体系统在环状约束中的单行传播行为 (single-file diffusion)，胶体粒子可以被约束在刻蚀的圆环状细管 (channel) 中^[11]或在环状的扫描光镊 (scanning optical tweezers) 约束中^[12]，以及链状的准一维胶体系统^[13]。

关于准一维胶体系统形成的链状结构，2002 年 Doyle 的工作中有过相关研究^[14]。其研究了准一维顺磁胶体颗粒形成的链状结构 (图 1.5) 对 DNA 分子的分离情况，同时指出悬浮的顺磁胶体颗粒与以往的分选媒介相比有很多优势。例如，在外磁场存在的情况下顺磁胶体颗粒黏性很小；链状结构之间的分离距离大小可调；不需要显微光刻技术 (microlithography)。因而顺磁胶体颗粒系统有可能在 DNA 分子分离，以及对中性大小的细胞、蛋白质、细胞器官和纳米粒子的分离方面有广泛应用。

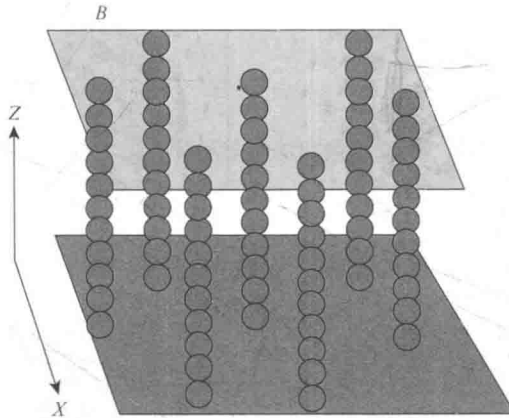


图 1.5 由顺磁胶体颗粒组成的链状结构^[14]

从这个意义上来说，对于准一维链状结构的实验研究尤为重要^[15, 16]。Doyle 小组^[16]对约束在两个平行板中 (细管) 的顺磁胶体粒子系统的静态和动力学性质做了系统的研究。下面将举例详细介绍该工作^[16]。

图 1.6 (a) 即是该实验中的装置剖面图，把直径为 $2.8\mu\text{m}$ 的胶体粒子约束在宽度为 $40\mu\text{m}$ 的聚合物细管中，细管浸在一个缓冲腔中 (buffer)，整个腔放置在线圈中心，这样外置线圈给细管中的顺磁粒子提供一个 Z 方向的磁场，如图 1.6 (a) 所示。细管中的胶体粒子于是沉淀在 XZ 平面上，由于 X 方向只有 $40\mu\text{m}$ [图 1.6 (b)]，可以形成准一维的晶格结构。

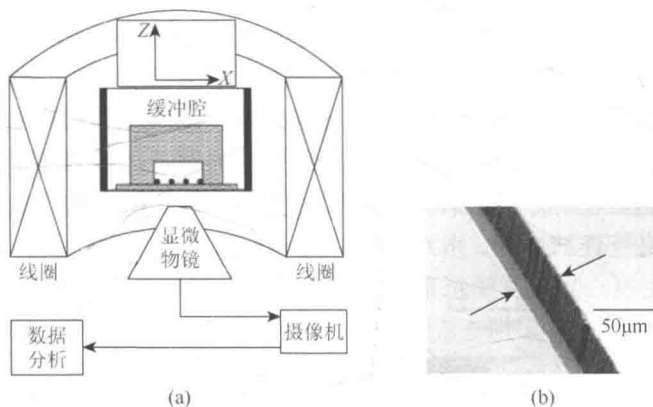


图 1.6 (a)Doyle 实验小组的准一维顺磁胶体系统装置简图^[16]; (b)实验所用宽度为 $40\mu\text{m}$ PDMS 细管的 SEM 图^[16]

图中箭头标注的是两个管壁的位置

实验中所用细管的宽度是一定的, 实际细管宽度均为 $40\mu\text{m}$, 但根据其中粒子密度的不同, 可换算成不同的无量纲的细管宽度。图 1.7 中左侧一栏是实验中观察到的不同无量纲宽度的细管中胶体粒子系统形成的多层链状结构照片; 中间一栏数字对应左侧照片中细管的无量纲宽度, 右侧是左侧照片中相应粒子的缺陷结构分析, 空心三角代表七配位的缺陷粒子, 实心黑点代表五配位的缺陷粒子。由此可以看出, 随着细管宽度的增加, 胶体粒子形成的多层链中的缺陷数目并不是单调变化的, 而是振荡变化。从图中的缺陷结构图可以看到缺陷数目呈少—多—少—多—少的变化趋势。这个现象在二维系统中没有被观察到过。

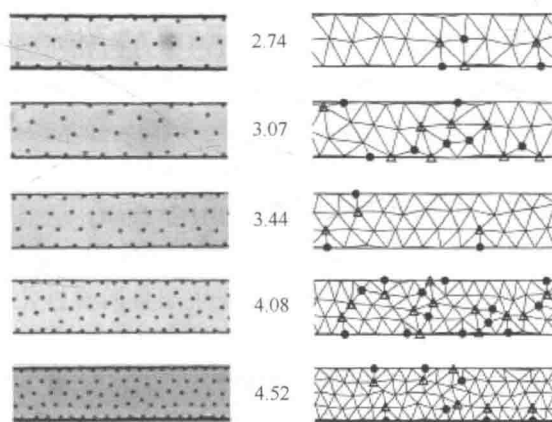


图 1.7 左侧一栏是实验中胶体粒子在细管中的结构照片; 中间数字对应左侧照片中细管的无量纲宽度; 右侧是左侧照片中相应粒子的缺陷结构分析^[16]

空心三角代表七配位的缺陷粒子, 实心黑点代表五配位的缺陷粒子

图 1.7 中的缺陷结构直接决定了系统的动力学性质。图 1.8 显示了某一相同温度下胶体粒子在无量纲宽度为 3.44 和 4.08 的细管中的运动轨迹。很明显可以看出，含缺陷结构数目较多、宽度为 4.08 的系统中粒子已经表现为无序的液态。与此同时，缺陷较少、结构较好、宽度为 3.44 的系统中的粒子仍然呈现接近平面六角形的晶格结构。这些在准一维胶体系统中发现的一系列新奇的物理现象将在接下来的模拟工作中进行详细讨论。

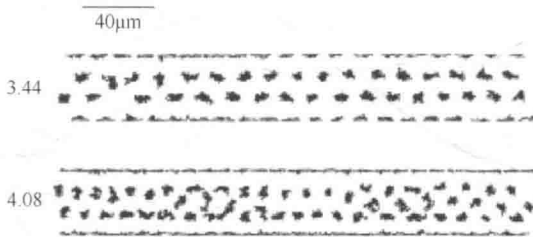


图 1.8 某一温度下胶体粒子在无量纲宽度为 3.44 和 4.08 的细管中的运动轨迹^[16]

1.1.4 自泳胶体粒子系统

自泳胶体粒子或自驱动粒子是近年来研究的热点，以下简称自泳粒子。很多生物体系中的大肠杆菌、精子、团藻等粒子都可以认为是自身具有驱动力的自泳粒子。同时，现在也可以利用实验手段制备类似的自泳粒子，如基于 Janus 粒子的微纳马达。人造微纳马达在药物递送、环境检测等方面的应用引起了人们的极大关注，近几年基于 Janus 结构的微纳马达成为 Janus 粒子新的研究热点。

“Janus”源自古罗马门神的名字，他具有两个方向相对的不同面孔，一面看向过去，另一面看向未来。1991 年，de Gennes 在其诺贝尔获奖演说中第一次提出了“Janus particles”的概念。Janus 粒子尺寸一般为微米或纳米级，构建 Janus 粒子的材料包括有机物、无机物以及有机-无机杂化材料。Janus 粒子表面分别具有不同的形貌或官能团，从而具有不同的物理化学性质，且各性质之间没有相互干扰，如亲水/疏水性、极性/非极性、正/负电荷、磁性/非磁性等。Janus 粒子或微球在力学、磁学、光学、表面两亲性等方面表现出各向异性，是真正的多功能实体粒子。

Janus 粒子往往由表面物理化学属性相异的两部分组成，其利用两面异性来建立浓度场、电场、温度场等，相应实现的自驱动泳动称为自扩散泳（self-diffusiophoresis）、自电泳（self-electrophoresis）或自热泳（self-thermophoresis）等。其中一个典型的例子是 Pt-SiO₂ 型 Janus 球形微纳马达在过氧化氢溶液中的自驱动。过氧化氢在 Pt 表面催化分解（ $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ），在 Pt 表面一侧形

成更高的分子浓度，从而驱动 Janus 粒子向另一侧运动。因此，双金属（如 Pt-Au）或金属-绝缘体（如 Pt-SiO₂）微纳马达成为自泳粒子体系的研究重点^[17]，其共同特点是通过 Pt 等金属的催化性消耗溶液中的过氧化氢，将化学能转变为马达前进的机械能。图 1.9 描述了 Janus 微球在局部浓度梯度作用下的自扩散泳动机理，其中反应生成的氧气仍以分子形态溶解于溶液中形成浓度梯度。其他实验还发现，在一定条件下生成的氧气可以聚集成核形成微气泡，形成了新颖的微气泡推进型的 Janus 微纳马达。管状微纳马达则是微气泡推进型马达的一种变形，具有较高的驱动速度和能量转化效率。

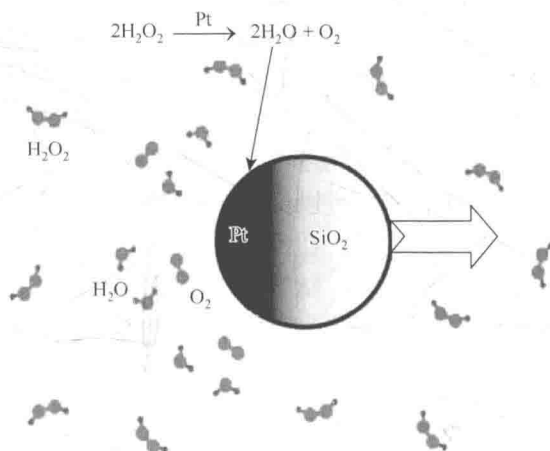


图 1.9 Pt-SiO₂ 型 Janus 球形微纳马达在过氧化氢溶液中的自驱动示意图

Janus 微纳马达吸引人的特性是不需外场提供能量，而仅通过自身建立局部的梯度场实现自驱动，微纳马达的驱动机制包括电梯度场驱动型、热梯度场驱动型、光梯度场驱动型等。最近有实验实现了以可见光和水作为环保燃料制备微纳马达，还制备了速度和方向可控的 Janus 中空微胶囊。经历近十年的探索，不同类型的 Janus 微纳马达被制备出来，可以在微纳流控中完成离子检测、药物传递、定向运输等复杂的任务^[18, 19]。进一步提高效率的 Janus 微纳马达可用于水污染治理、微型机器人的动力部件、神经毒性药物检测、食品和生物样品中有机污染物的检测等，展现了广阔的应用前景。在之后将运用布朗动力学方法模拟并分析自泳粒子系统在不同约束势中的动力学性质。

1.2 Wigner 晶格

如上所述，本书研究的低维软球胶体系统可以简化为一个低维经典相互作用

系统，即一定数目的相互作用粒子在外势作用下形成的稳定晶格或类晶格结构。该系统是研究凝聚态物理中结晶、熔解、自组装、布朗运动等基本物理现象的一个重要模型系统。

在该系统中，相互作用的粒子在实际实验中可以是电子、电子团、离子或离子团，甚至是各种形状的小磁体等，由于在实验中其尺度接近经典尺度，因此可以用一个经典模型系统，即低维经典相互作用系统来对其相应的实验进行模拟。

对于此类低维经典相互作用系统的研究起源于 Wigner 对“电子晶格”的预言。1934 年，Wigner 指出在低温情况下，三维电子气在低于一定密度极限下会形成稳定的晶格结构^[20]。这是因为当电子密度很低时，电子的势能远远大于其动能，即电子间相互作用的库仑势 (Coulomb potential) 占主导地位。而电子的库仑势又取决于电子的空间排布情况，其势能最小化的结果是电子形成体心立方 (bcc) 结构的晶格，称为“Wigner 晶格”。在此过程中，量子效应是可以忽略的，因此这种三维电子气系统是一个经典系统，可以用经典的方法进行研究。

现在来考虑二维电子气的情况，在经典图像下，其能量主要取决于平均势能 $\langle V \rangle$ 。定义一个耦合系数 $\Gamma = \langle V \rangle / \langle K \rangle$ 来表示平均势能和平均动能之间的相对强度，其中 $\langle K \rangle$ 为系统的平均动能。则体系库仑势为

$$\langle V \rangle = e^2 \langle 1/r \rangle = e^2 \sqrt{\pi n_e}$$

其中， n_e 为此二维电子气的电子密度， $n_e = 1 / \pi r_0^2$ ； r_0 为电子间平均距离。在低温时，体系动能可近似成二维电子气的费米能，即

$$\langle K \rangle = K_B T = E_F = \hbar^2 \pi n_e / m$$

其中， m 为电子质量。因此耦合系数

$$\Gamma = e^2 m / \hbar^2 \sqrt{\pi n_e} = r_0 / a_B$$

其中， $a_B = \hbar^2 / m e^2$ ，为玻尔半径 (Bohr radius)。在此基础上，可以分三个区域对耦合系数 Γ 进行讨论。当 $\Gamma < 1$ 时，势能远小于动能，体系表现为理想电子气行为；当 $1 \leq \Gamma \leq 100$ 时，势能和动能相互竞争，体系呈现类液体状态；当 $\Gamma > 100$ 时，体系势能远大于动能，电子间强相互作用使得体系发生类液态到有序晶格的转变。之后数值模拟结果得出在三维系统中实现“Wigner 晶格”结构的结晶阈值是 $\Gamma \approx 170$ ，且对应体心立方 (bcc) 结构，而二维系统的结晶阈值是 $\Gamma \approx 125$ ，对应最低能量构型为平面六角形 (hexagonal) 结构^[21]。

“Wigner 晶格”预言的产生引起了广泛关注，自此涌现出大量的实验工作以期在实际中观察到“Wigner 晶格”。遗憾的是，迄今实验中还没有观察到三维电子的“Wigner 晶格”结构。Wigner 预言的电子晶格是存在于无限系